

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-90580

(43) 公開日 平成9年(1997)4月4日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
G 0 3 C 7/407			G 0 3 C 7/407	
7/00	5 2 0		7/00	5 2 0
7/413			7/413	
// G 0 3 D 3/08			G 0 3 D 3/08	G
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 31 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-249485

(22) 出願日 平成7年(1995)9月27日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 中花田 孝

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 上田 豊

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 小林 弘明

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

最終頁に続く

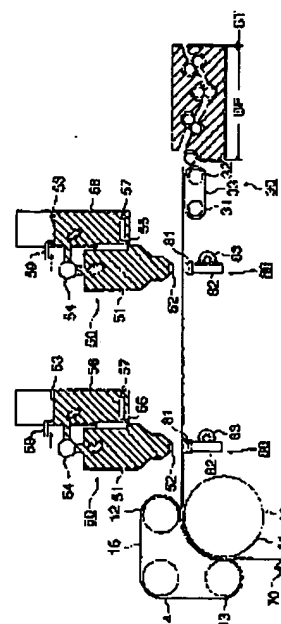
(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法及びそれに用いる現像処理剤

(57) 【要約】

【目的】 現像液をドライ感質の少量供給にしても迅速で高濃度・低カブリの画像が得られる処理が可能で、処理液の沈殿発生の問題を生じない、また、処理量が少量であっても、どのような環境で処理されても安定な迅速処理ができるハロゲン化銀写真感光材料の処理方法を提供する

【構成】 ①現像用処理液がpH7以下の濃厚液及びpH8以上の濃厚液の少なくとも2つからなり、ハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面にそれぞれの現像用処理液を所定量供給して現像するハロゲン化銀写真感光材料の処理方法、及び

②pH7以下の濃厚液及びpH8以上の濃厚液の少なくとも2つからなり、ハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面にそれぞれ所定量供給されて、写真構成層上及び／又は写真構成層中で直接混合するハロゲン化銀写真感光材料の現像処理剤。



(2)

特開平9-90580

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 現像用処理液がpH7以下の濃厚液及びpH8以上の濃厚液の少なくとも2つからなり、ハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面にそれぞれの現像用処理液を所定量供給して現像することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項2】 前記pH7以下の液及びpH8以上の液の供給量が、それぞれハロゲン化銀写真感光材料1m<sup>2</sup>当たり5～150mlであることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項3】 前記pH7以下の液が発色現像主薬を0.005～1.00モル/l含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項4】 前記pH8以上の液がアルカリ剤を0.1～3.5モル/l含有することを特徴とする請求項1、2又は3に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項5】 前記pH7以下の液及びpH8以上の液の少なくとも一方を、空間を介してハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に供給することを特徴とする請求項1、2、3又は4に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項6】 前記pH7以下の液及びpH8以上の液の双方を空間を介してハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に供給することを特徴とする請求項5に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項7】 ハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に供給される前記pH7以下の液及びpH8以上の液の容量の比が、一方の液が他方の液に対して100倍以内であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項8】 現像用処理液の第1の液がハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に供給されてから、該感光材料が次処理工程に至るまでの時間が5～45秒であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項9】 pH7以下の濃厚液及びpH8以上の濃厚液の少なくとも2つからなり、ハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面にそれぞれ所定量供給されて、写真構成層上及び/又は写真構成層中で直接混合することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の現像処理剤。

【請求項10】 前記pH7以下の液が発色現像主薬を0.005～1.00モル/l含有することを特徴とする請求項9に記載のハロゲン化銀写真感光材料の現像処理剤。

【請求項11】 前記pH8以上の液がアルカリ剤を0.1～3.5モル/l含有することを特徴とする請求項9又は10に記載のハロゲン化銀写真感光材料の現像処理剤。

2

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀写真感光材料の処理方法及びそれに用いる現像処理剤に関し、詳しくはドライ感覚の迅速処理で、高濃度・低カブリの画像が得られ、処理液の保存性にも優れたハロゲン化銀写真感光材料の処理方法及びそれに用いる現像処理剤に関する。

【0002】

10 【従来の技術】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、感光材料とも言う。）の処理の分野においては、処理の迅速化の要請がますます増大しつつある。

【0003】 一方、近年の廃液規制に対応するために、いわゆるミニラボでも低補充化が進行している。このため1日当たりの処理量が少ないミニラボでは処理液の更新率が低下する傾向にあり、特に、迅速処理向けに高濃度化されている発色現像液は空気酸化を受け易く、沈殿の析出やタールの発生、更には液の劣化により安定した処理性能を保てなくなるといった問題を生じ易い。これに対して特開平6-324455号等には、空気酸化を防止するために発色現像液を密閉性のよい容器に封入して、噴霧する方式の処理方式が記載されているが、この技術では十分な現像特性が得られず、実用には供せない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、近年ミニラボが急速に増加し、廃液が発生せず、処理液を使用していることを感じさせないドライな感覚の、機器の扱いに不慣れな人でも容易に使用することができる処理システムへのニーズがある。又、気温の変化等ある屋外等、如何なる環境に設置しても、安定に処理できるシステムも望まれている。

【0005】 処理安定性を得るためには、現像液を感光材料の画像形成面（乳剤面とも言う）に直接供給して現像液組成を一定に保つ試みが為されてきたが、公知の直接供給法は、比較的大量の現像液を乳剤面に供給するものであって、供給する現像液の全てが感光材料中に浸透するわけではなく、液ダレが発生し、従って、処理液の供給量は液ダレを起こさない程度に少量であることが、処理安定性にもドライ感覚を目指すうえでも必要である。

【0006】 ところが発色現像処理の場合は、銀現像が進行するにつれてハロゲン化物イオンが感光材料から溶出して処理液が少なくなり特に高濃度になり、現像反応の進行を抑制してしまい、短時間の処理で必要な濃度を得るのが難しく、現在用いられている発色現像液をそのまま用いることは難しい。

【0007】 現像反応を促進するために感光材料を加温することが考えられるが、外部から高温をかけるとカブリが発生してしまう。又、少ない供給量では処理液を加

50

(3)

特開平9-90580

3

温しても感光材料の温度を十分上げることができない。更に処理液を加温すると現像主薬の酸化が起こりやすく、タールや沈殿の発生を招いてしまう。

【0008】本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は第1に、現像液をドライ感覚の少量供給にしても迅速で高濃度・低カブリの画像が得られる処理が可能で、処理液の沈殿発生の問題を生じないハロゲン化銀写真感光材料の処理方法を提供することにある。また第2には、処理量が少量であっても、どのような環境で処理されても安定な迅速処理ができるハロゲン化銀写真感光材料の処理方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、

① 現像用処理液がpH7以下の濃厚液及びpH8以上の濃厚液の少なくとも2つからなり、ハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面にそれぞれの現像用処理液を所定量供給して現像するハロゲン化銀写真感光材料の処理方法、前記pH7以下の液及びpH8以上の液の供給量が、それぞれハロゲン化銀写真感光材料1m<sup>2</sup>当たり5～150mlであること、前記pH7以下の液が発色現像主薬を0.005～1.00モル/l含有すること、前記pH8以上の液がアルカリ剤を0.1～3.5モル/l含有すること、前記pH7以下の液及びpH8以上の液の少なくとも一方を、空間を介してハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に供給すること、前記pH7以下の液及びpH8以上の液の双方を空間を介してハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に供給すること、ハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に供給される前記pH7以下の液及びpH8以上の液の容量の比が、一方の液が他方の液に対して100倍以内であること、現像用処理液の第1の液がハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に供給されてから、該感光材料が次処理工程に至るまでの時間が5～45秒であること、及び、

② pH7以下の濃厚液及びpH8以上の濃厚液の少なくとも2つからなり、ハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面にそれぞれ所定量供給されて、写真構成層上及び/又は写真構成層中で直接混合するハロゲン化銀写真感光材料の現像処理剤、前記pH7以下の液が発色現像主薬を0.005～1.00モル/l含有すること、前記pH8以上の液がアルカリ剤を0.1～3.5モル/l含有すること、により達成される。

【0010】即ち本発明者は、現像用処理液をpHが低い濃厚液とpHが高い濃厚液とに分離し、それぞれの液を量を規制しつつ感光材料の画像形成面に供給して、両液を感光材料の画像形成面上及び/又は写真構成層中で直接混合することにより発生する中和熱を利用して現像反応を促進させようと考え、本発明に至ったものである。現像用処理液はカラー感光材料用の発色現像用である場合、低pH液に発色現像主薬を0.005～1.00モル/lの濃度で含有させて高濃度化し、高pH液に

4

アルカリ剤を0.1～3.5モル/lの濃度で含有させて高濃度かつ高pHとするのが有効である。

【0011】さて特開平2-203338号には、発色現像液を発色現像主薬を含む低pHの溶液とアルカリ剤を含む高pHの溶液とに分離した2液系とし、感光材料を順次それぞれの液に浸漬させるか、液をローラーで付して発色現像主薬の浸透性を向上させ、カラーペーパーの処理を迅速化することが記載されている。しかしながら、この方法は発色現像主薬を供給した後、時間をおいてアルカリ剤が供給されるために現像反応の開始が遅れ、現像促進の効果が不十分である。

【0012】以下、本発明を項目毎に詳述する。

【0013】〔ハロゲン化銀写真感光材料〕本発明の方法及び処理剤で処理される感光材料の例としては、塩化銀乳剤を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料や、沃臭化銀又は臭化銀乳剤を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料が挙げられる。これらの感光材料は一般に、樹脂や紙を基体とする支持体上に、青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、赤感性ハロゲン化銀乳剤層等の感光性乳剤層と、ハレーション防止層、中間層、フィルター層、保護層等の親水性コロイド層からなる写真構成層を設けてなる。本発明の現像処理剤はこれらの写真構成層上及び/又は写真構成層中で直接混合されて機能するものである。

【0014】〔処理液供給〕本発明においては、pH7以下の濃厚液及びpH8以上の濃厚液の少なくとも一方を空間を介して供給することが好ましい。ここに空間を介するとは、通常の自動現像機での処理の様な、感光材料を処理液の浴に完全に浸漬させる形態ではなく、処理液を感光材料の画像形成面まで飛翔させたり、カーテンコーターやスポンジを用いて処理液を塗布したりすることを言う。

【0015】具体的な処理液供給手段としては、処理液を感光材料に空間を介して飛翔させる処理液飛翔手段や、カーテンコーターの様に、感光材料に空間を介して処理液を塗布する処理液塗布手段等が挙げられる。処理液を感光材料に空間を介して飛翔させる処理液飛翔手段としては、インクジェットプリンタのインクジェットヘッド部と同様の構造のものや特開平6-324455号に記載の構造のもの等の様に、処理液を感光材料に空間を介して処理後飛翔手段において圧力を発生させて能動的に飛翔させるものや、スプレーバーの様に、処理液を感光材料に空間を介して処理後飛翔手段にかかる液圧力により飛翔させるもの等が挙げられる。インクジェットプリンタのインクジェットヘッド部と同様の構造のものによる処理液を感光材料に空間を介して飛翔させる処理液飛翔手段としては、振動により処理液を供給するものや、夾持により処理液を供給するもの等が挙げられ、処理液供給量を制御しうるし、感光材料の処理位置をも選択し得るので好ましい。

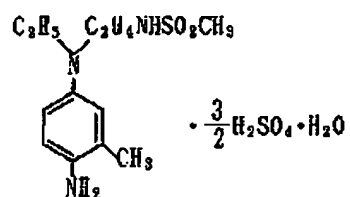
(5)

特開平9-90580

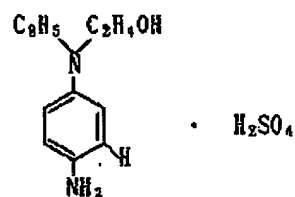
8

7  
【例示発色現像主薬】

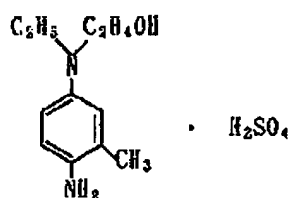
(C-1)



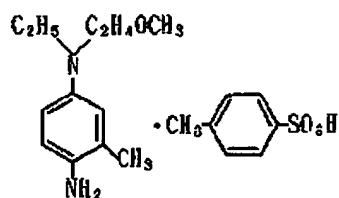
(C-2)



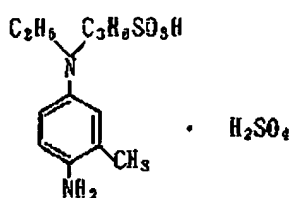
(C-3)



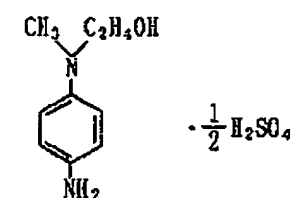
(C-4)



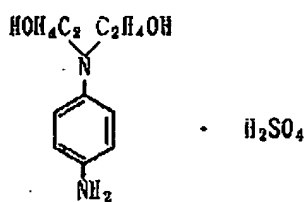
(C-5)



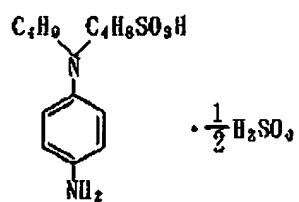
(C-6)



(C-7)



(C-8)



【0028】

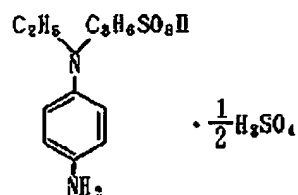
40 【化2】

(6)

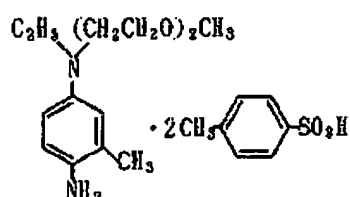
特開平9-90580

19

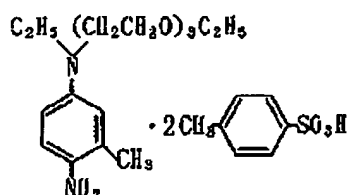
(C-9)



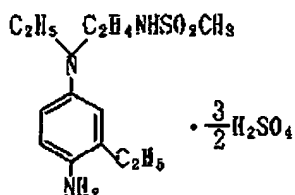
(C-11)



(C-13)

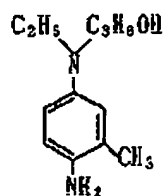


(C-15)



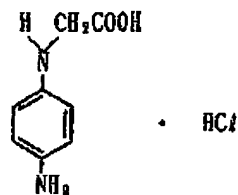
【0029】

(C-17)

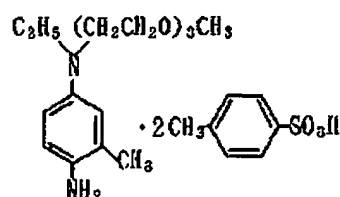


【0030】これらの化合物のうち好ましいものは(C-1)、(C-2)、(C-3)、(C-4)、(C-15)、(C-17)及び(C-18)である。

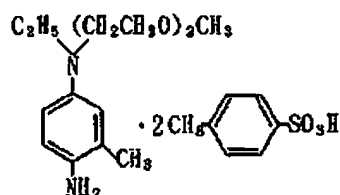
(C-10)



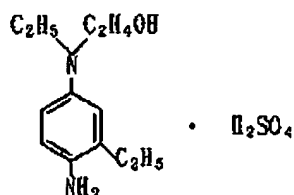
(C-12)



(C-14)

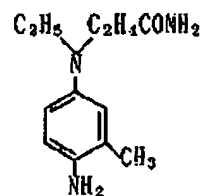


(C-16)



\* \* 【化3】

(C-18)



【0031】その他に好ましく用いられる発色現像主薬は、下記一般式【P】で表される水溶性基を有するパラフェニレンジアミン系発色現像主薬である。

(7)

特開平9-90580

11

12

【0032】

【化4】

一般式〔P〕



【0033】（一般式〔P〕において、 $R_1$ 、 $R_2$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はア

\*シルアミノ基を表す。 $R_3$ はアルキル基を表し、 $R_4$ はアルキレン基を表す。 $R_5$ は置換又は無置換のアルキル基又はアリール基を表す。）

これらの具体的化合物の例としては、下記の化合物（C-19）～（C-35）が挙げられる。これらの化合物を一般式〔P〕の $R_1$ 、 $R_2$ の具体的な基を示すことで示す。

【0034】

【化5】

	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_4$	$R_5$
C-19	-H	-H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(-CH <sub>3</sub> )-	-CH <sub>3</sub>
C-20	-NHCOCH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
C-21	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(-CH <sub>3</sub> )-	-CH <sub>3</sub>
C-22	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
C-23	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(-CH <sub>3</sub> )-	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
C-24	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
C-25	-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH(-CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
C-26	-NHCOCH <sub>3</sub>	-H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
C-27	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>
C-28	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -N-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
C-29	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> Cl
C-30	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -NHCO-CH <sub>3</sub>
C-31	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>
C-32	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
C-33	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
C-34	-Cl	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
C-35	-O-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(-CH <sub>3</sub> )-	-CH <sub>3</sub>

【0035】上記例示化合物のうち好ましくは、（C-20）、（C-27）、（C-29）、（C-30）、（C-33）であり、全ての例示化合物の中で最も好ましくは（C-1）である。又、一般式〔P〕の化合物は、特開平4-37198号に記載の方法に従って合成できる。上記発色現像主薬は通常、塩酸塩、硫酸塩、p

ートルエンスルホン酸塩等の塩のかたちで用いられる。

【0036】又、前記発色現像主薬は単独で或いは二種以上併用して、また所望により白黒現像主薬例えばフェニドン、4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1-フェニル-3-ピラゾリドンやメトール等と併用して用いてもよい。

(8)

特開平9-90580

13

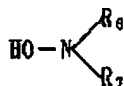
【0037】パラフェニレンジアミン系発色現像主薬を含有する液の主薬の濃度は0.005~1.00モル/l程度、好ましくは0.01~0.25モル/l、更には0.06~0.13モル/lである。該濃度が0.05モル/l以上の場合、液のpHは主薬の溶解性の点から4以下が好ましく、更にはpH2以下である。又、該濃度が0.25モル/l以上の場合、pHが2以下であることが好ましい。

【0038】発色現像用処理液中に下記一般式(H)又は(B)で示される化合物を含有することが、写真性能的に安定で露光部に生じるカブリも少ないという利点がある。

【0039】

【化6】

一般式(H)

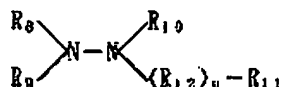


【0040】一般式(H)において、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は同時に水素原子ではないそれぞれアルキル基、アリール基、R'-CO-基又は水素原子を表すが、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>で表されるアルキル基は、同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数1~3のアルキル基が好ましい。更にこれらアルキル基はカルボン酸基、リン酸基、スルホン酸基、又は水酸基を有してもよい。R'はアルコキシ基、アルキル基又はアリール基を表す。R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>及びR'のアルキル基及びアリール基は置換基を有するものも込み、又、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は結合して環を構成してもよく、例えばペリジン、ピリジン、トリアジンやモルホリンの如き複素環を構成してもよい。

【0041】

【化7】

一般式(B)



【0042】一般式(B)において、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>は水素原子、置換又は無置換の、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、R<sub>12</sub>はヒドロキシ基、ヒドロキシアミノ基、置換又は無置換の、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルバモイル基、アミノ基を表す。ヘテロ環基としては、5~6員環であり、C、H、O、N、S及びハロゲン原子から構成され飽和でも不飽和でもよい。R<sub>12</sub>は-CO-、-SO<sub>2</sub>-又は-C(=NH)-から選ばれる2価の基を表し、nは0又は1である。特にn=0の時R<sub>11</sub>はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基から選ばれる基を表し、R<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>は共同してヘテロ環基を形成

14

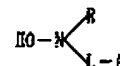
してもよい。

【0043】一般式(H)の化合物のうち、下記一般式(D)で示される化合物が特に好ましい。

【0044】

【化8】

一般式(D)



【0045】(一般式(D)において、Lはアルキレン基を表し、Aはカルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、ホスフィン酸基、ヒドロキシ基、アミノ基、アンモニオ基、カルバモイル基又はスルファモイル基を表し、Rは水素原子又はアルキル基を表す。L、A、Rはいずれも、直鎖も分岐鎖も含み、無置換でも置換されていてもよい。LとRが連結して環を形成してもよい。)一般式(D)で示される化合物について更に詳細に説明する。式中、Lは炭素数1~10の直鎖または分岐鎖の置換してもよいアルキレン基を表し、炭素数1~5が好ましい。具体的には、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン等の基が好ましい例として挙げられる。置換基としては、カルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、ホスフィン酸基、ヒドロキシ基、アルキル置換してもよいアンモニオ基を表し、カルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、ヒドロキシ基が好ましい例として挙げられる。Aはカルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、ホスフィン酸基、ヒドロキシ基、又は、アルキル置換してもよいアミノ基、アンモニオ基、カルバモイル基又はスルファモイル基を表し、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基、アルキル置換してもよいカルバモイル基が好ましい例として挙げられる。-L-Aの例として、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、スルホエチル基、スルホプロピル基、スルホブチル基、ホスホメチル基、ホスホエチル基、ヒドロキシエチル基を好ましい例として挙げる事ができ、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、スルホエチル基、スルホプロピル基、ホスホメチル基、ホスホエチル基を特に好ましい例として挙げる事ができる。Rは水素原子、炭素数1~10の直鎖又は分岐鎖の置換してもよいアルキル基を表し、炭素数1~5が好ましい。置換基としては、カルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、ホスフィン酸基、ヒドロキシ基、又は、アルキル置換してもよいアミノ基、アンモニオ基、カルバモイル基又はスルファモイル基を表す。置換基は二つ以上あってもよい。Rとして水素原子、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、スルホエチル基、スルホプロピル基、スルホブチル基、ホスホメチル基、ホスホエチル基、ヒドロキシエチル基が好ましい例として挙げる事ができ、水素原子、カルボキシメチル基、カルボキシエ

(9)

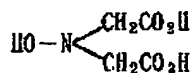
特開平9-90580

15

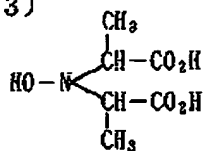
チル基、スルホエチル基、スルホプロピル基、ホスホノ  
メチル基、ホスホノエチル基が特に好ましい例として挙  
げることができる。LとRが連結して環を形成してもよ  
い。

【0046】次に一般式(D)で表される化合物のう \*

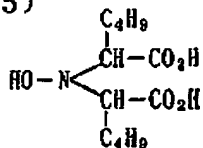
D-(1)



D-(3)



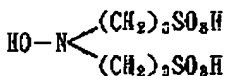
D-(5)



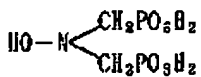
D-(7)



D-(9)



D-(11)



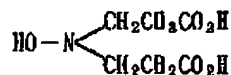
16

\* ち、その代表的な化合物例を示すが、本発明はこれらの  
化合物に限定されるものではない。

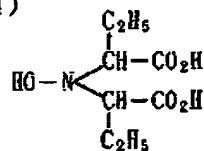
【0047】

【化9】

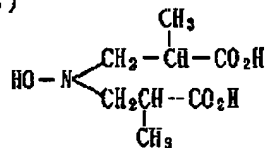
D-(2)



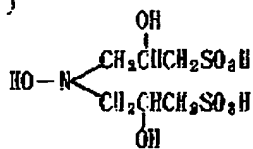
D-(4)



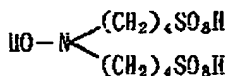
D-(6)



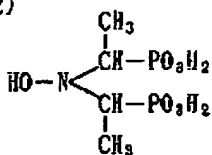
D-(8)



D-(10)



D-(12)



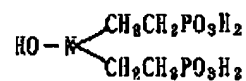
【0048】

【化10】

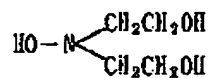


(10)

特開平9-90580

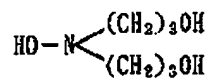
<sup>17</sup>  
D-(13)


D-(14)

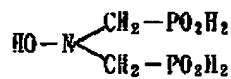


18

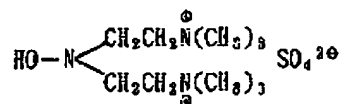
D-(15)



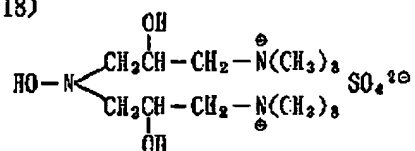
D-(16)



D-(17)



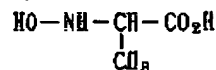
D-(18)

D-(19)  $\text{HO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 

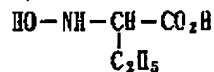
D-(20)



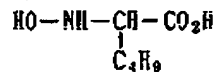
D-(21)



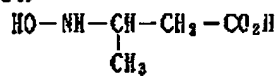
D-(22)



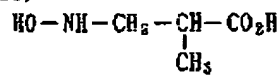
D-(23)



D-(24)



D-(25)

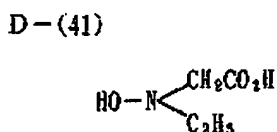
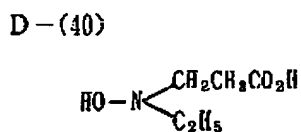
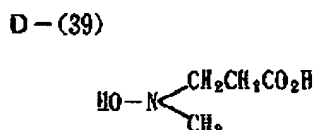
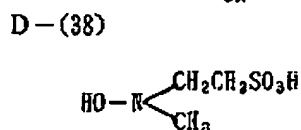
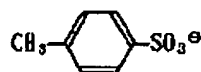
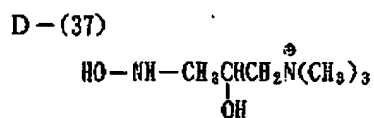
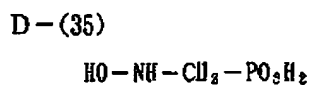
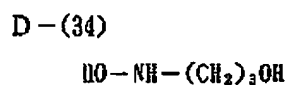
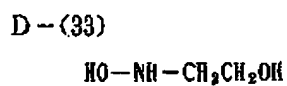
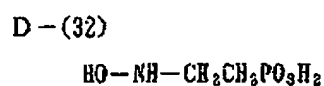
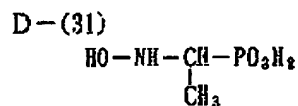
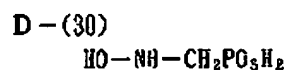
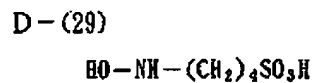
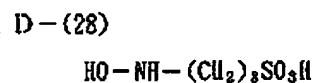
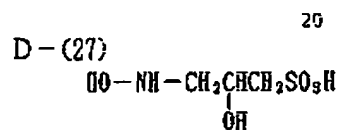
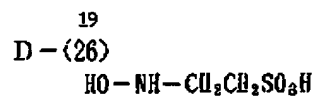


[0049]

[化11]

(11)

特開平9-90580

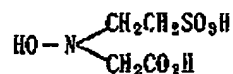


[0050]

[化12]

(12)

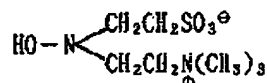
特開平9-90580

21  
D-(42)

D-(43)



D-(44)



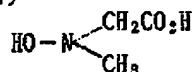
D-(45)



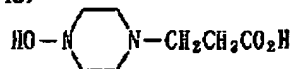
D-(46)



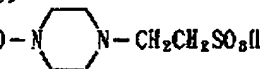
D-(47)



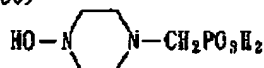
D-(48)



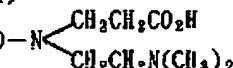
D-(49)



D-(50)



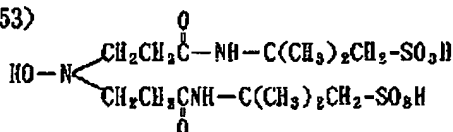
D-(51)



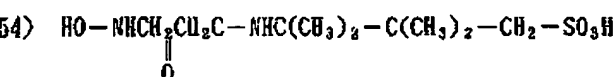
D-(52)



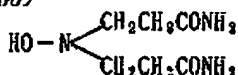
D-(53)



D-(54)



D-(55)



【0051】これら一般式〔H〕又は一般式〔B〕で示される化合物は、通常遊離のアミン、塩酸塩、硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、シュウ酸塩、リン酸塩、酢酸塩等の形で用いられる。

【0052】発色現像用処理液には、緩衝剤として亜硫酸塩を用いることができる。該亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム等が挙げられる。亜硫酸塩は発色現像主薬と同じ部分液に含まれるのが望ましいが、そうでなくてもよい。亜硫酸塩の濃度は $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル/lが好ましい。

【0053】発色現像用処理液には、緩衝剤を用いるこ

とができ、緩衝剤としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸二ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ酸）、四ホウ酸カリウム、o-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、o-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）が好ましい。

【0054】発色現像用処理液にはアルカリ剤が用いられ、アルカリ剤としては前記の緩衝剤の他に水酸化リチ

(13)

特開平9-90580

23

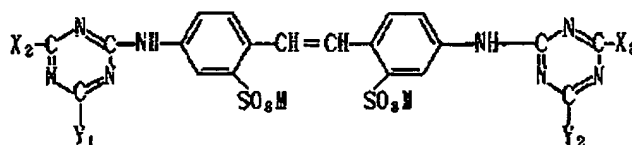
ウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。アルカリ剤の濃度は0.1～3.5モル/l程度、好ましくは0.3～1.2モル/lである。温度や他の溶質の影響でアルカリ剤があまり溶解しない場合は溶解可能な量の範囲で使用する事が好ましい。

【0055】発色現像用処理液には、現像促進剤を用いることができ、現像促進剤としては、チオエーテル系化合物、p-フェニレンジアミン系化合物、4級アンモニウム塩類、p-アミノフェノール類、アミン系化合物、ポリアルキレンオキサイド、1-フェニル-3-ピラゾリドン類、ヒドロジン類、メソイオン型化合物、イオン型化合物、イミダゾール類等を必要に応じて添加することができる。

【0056】発色現像用処理液はベンジルアルコールを實質的に含有しないのが好ましい。

【0057】発色現像用処理液には、カブリ防止等の目的で塩素イオン及び臭素イオンを添加することができる。発色現像液に直接添加される場合、塩素イオン供給\*

一般式〔E〕



【0060】上式において、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>は各々水酸基、塩素又は臭素等のハロゲン原子、アルキル基、アリール基。

【0061】

【化14】



【0062】又は-OR<sub>17</sub>を表す。ここでR<sub>13</sub>及びR<sub>14</sub>は各々水素原子、アルキル基（置換体を含む）、又はアリール基（置換体を含む）を、R<sub>15</sub>及びR<sub>16</sub>はアルキレン基（置換体を含む）を、R<sub>17</sub>は水素原子、アルキル基（置換体を含む）又はアリール基（置換体を含む）を表し、Mはカチオンを表す。

【0063】更に又、その他ステイン防止剤、スラッジ防止剤、重層効果促進剤等各種添加剤を用いることができる。

【0064】また発色現像用処理液には、下記一般式〔K-I〕～〔K-V〕で示されるキレート剤が添加さ

24

\*物質として、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、ニッケル、マグネシウム、マンガン、カルシウム又はカドミウムの塩化物が挙げられるが、そのうち好ましいものは塩化ナトリウム、塩化カリウムである。又、発色現像液に添加される蛍光増白剤の対塩の形態で供給されてもよい。臭素イオンの供給物質として、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、リチウム、カルシウム、マグネシウム、マンガン、ニッケル、カドミウム、セリウム又はタリウムの臭化物が挙げられるが、そのうち好ましいものは臭化カリウム、臭化ナトリウムである。これらのハロゲンイオンの含有量はたかだか0.02モル/l、好ましくは0.001モル/l以下であるが、實質的に含有されないことが最も好ましい。

【0058】発色現像用処理液にはトリアジニルスチルベン系蛍光増白剤を含有させることが好ましく、具体的には下記一般式〔E〕で示される化合物が好ましい。

【0059】

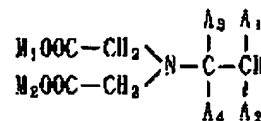
【化13】

れることが好ましい。

【0065】

【化15】

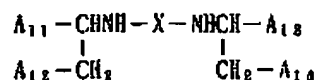
一般式〔K-I〕



【0066】

【化16】

一般式〔K-II〕



【0067】

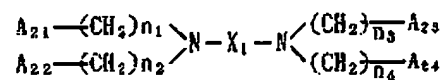
【化17】

(14)

特開平9-90580

25

一般式 ( K - III )

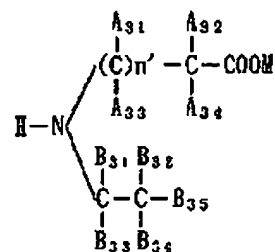


26

[0068]

\* \* [化18]

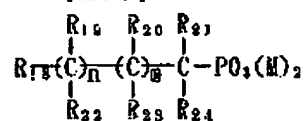
一般式 ( K - IV )



[0069]

\* \* [化19]

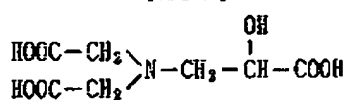
一般式 ( K - V )



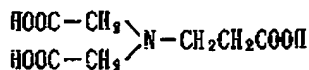
[0070]

\* \* [化20]

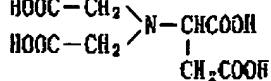
K - I - 1



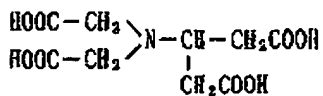
K - I - 2



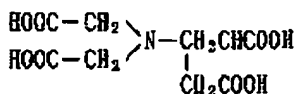
K - I - 3



K - I - 4



K - I - 5



(15)

特開平9-90580

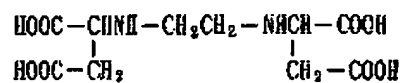
27

28

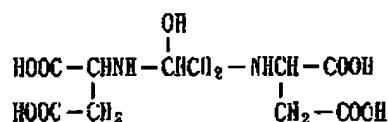
[0071]

\* \* [化21]

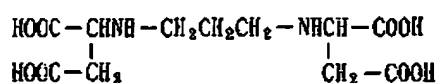
K - II - 1



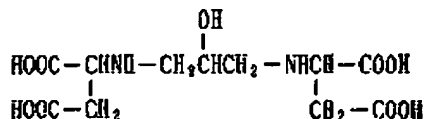
K - II - 2



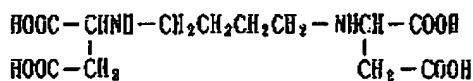
K - II - 3



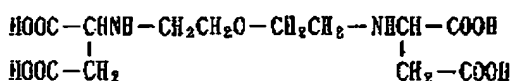
K - II - 4



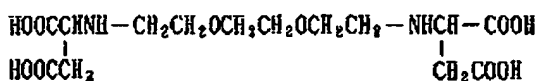
K - II - 5



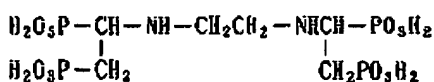
K - II - 6



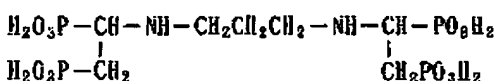
K - II - 7



K - II - 8



K - II - 9

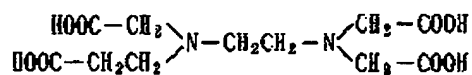


[0072]

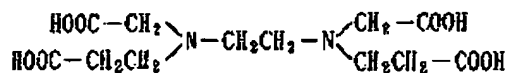
[化22]

(16)

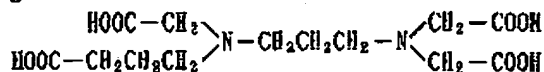
特開平9-90580

29  
K - III - 1

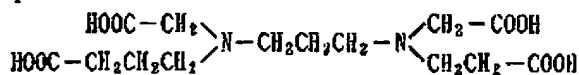
K - III - 2



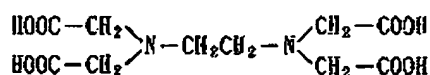
K - III - 3



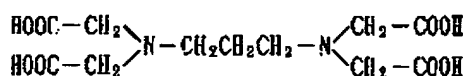
K - III - 4



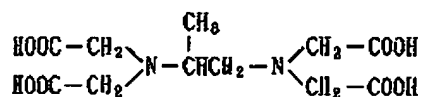
K - III - 5



K - III - 6



K - III - 7



K - III - 8



[0073]

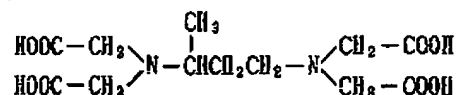
[化23]

(17)

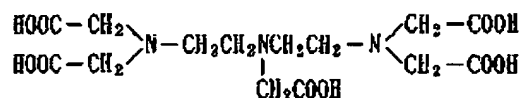
特開平9-90580

K - III - 9

32

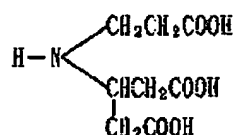
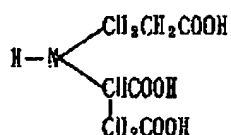


K - III - 10

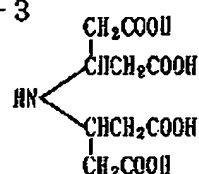


K - IV - 1

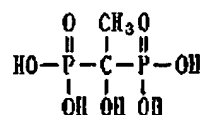
K - IV - 2



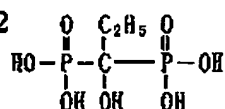
K - IV - 3



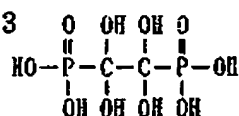
K - V - 1



K - V - 2



K - V - 3



【0074】これらキレート剤の中でも、とりわけ、K-I-2、K-II-1、K-II-5、K-III-10、  
K-IV-1、K-V-1が好ましく用いられる。

【0075】更にまた発色現像用処理液にはアニオン、カチオン、両性、ノニオンの各界面活性剤を含有させることができるし、必要に応じてアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加してもよい。

【0076】〔漂白処理〕漂白処理液には少なくとも1種のアミノポリカルボン酸第2鉄錯体・含水塩を含有することが好ましい。異なった2種以上のアミノポリカルボン酸第2鉄錯体・含水塩を混合して使用しても良い。

【0077】アミノポリカルボン酸第2鉄錯体としては、以下に示すアミノポリカルボン酸の遊離酸（下記一般式〔I〕で示される化合物）の鉄錯体の形として用いられることが好ましく、前記第2鉄錯体とアミノポリカルボン酸の遊離酸とを併用することが更に好ましい。特に好ましいのは、前記第2鉄錯体と、それを構成しているのと同様のアミノポリカルボン酸の遊離酸とを併用することである。又、アミノポリカルボン酸第2鉄錯体・含水塩はカリウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩等として用いることができ、アミノポリカルボン酸の遊離酸は、遊離の酸、カリウム塩、ナトリウム塩等として用いることができる。



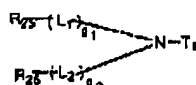
[0078]

33

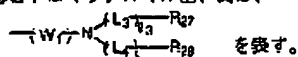
\* \* 【化24】

34

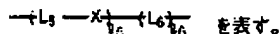
### 一、體式 (I)



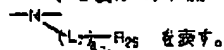
式中、T1は、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、カルバモイル基、ホスホノ基、ホスホン基、スルファモイル基、置換されていても無置換であってもよいアルキル基、アルコキシ基、アルキルスルホンアミド基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、ヒドロキサム酸基、ヒドロキサルキル基、又は、



W<sub>1</sub>は、置換されていても無置換であつてよいアルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アラルキレン基、又は、



Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、2個のヘテロ環 又は、



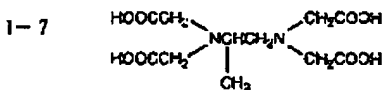
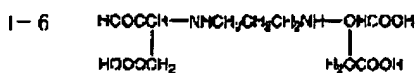
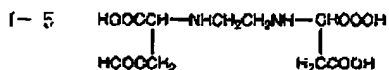
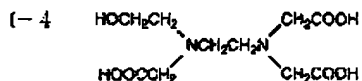
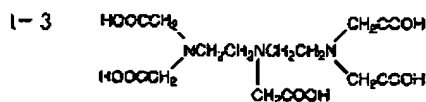
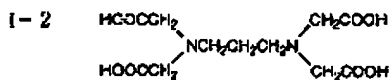
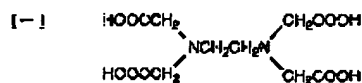
【0079】 $R_{21} \sim R_{26}$ は、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、カルバモイル基、ホスホノ基、ホスホン基、スルファモイル基、スルホンアシド基、アシルアミノ基、ヒドロキサム基を表し、 $R_{21} \sim R_{26}$ のうち少なくとも1つはカルボキシ基である。

【0080】 $L_1 \sim L_6$ は置換されていても無置換であってもよいアルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアラルキレン基を表す。 $1_1 \sim 1_6$ は、0～6の整数を表す。ただし、 $1_1 \sim 1_6$ が同時に0になることはない。

【0081】アミノポリカルボン酸第2鉄錯体・含水塩を構成する一般式【I】で示されるアミノポリカルボン酸（例示化合物I類）の具体的例示化合物を下記に示す。

【0082】

【化25】



50 【0083】

(19)

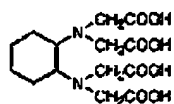
特開平9-90580

35

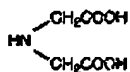
36

【化26】

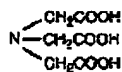
I-8



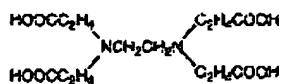
I-9



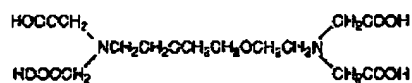
I-10



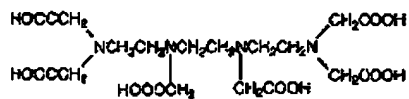
I-11



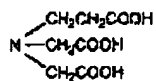
I-12



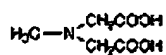
I-13



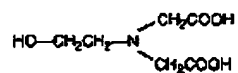
I-14



I-15

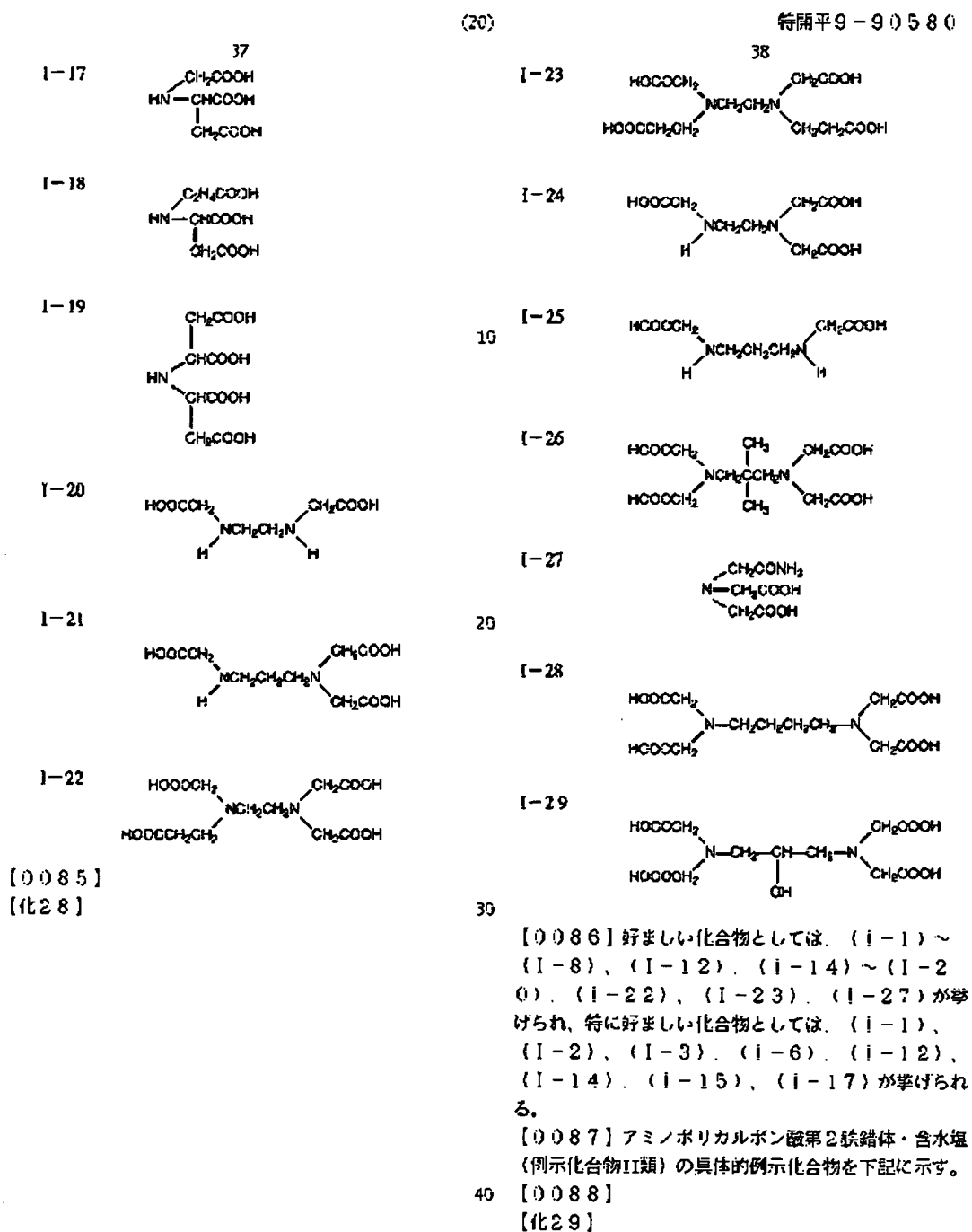


I-16



【0084】

【化27】



(21)

特開平9-90580

39

40

アミナリカルン酸 Fe(III)錯体 例示化合物Ⅱ類			アミナリカルン酸 Fe(III)錯体の好ましい結晶水の量
記号	アミナリカルン酸 (例示化合物Ⅰ類)	対カチオン	Fe 1 価に対する結晶水のモル数
Ⅱ-1	I-1	Na <sup>+</sup>	3
Ⅱ-2	〃	K <sup>+</sup>	2
Ⅱ-3	〃	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2
Ⅱ-4	I-2	Na <sup>+</sup>	3
Ⅱ-5	〃	K <sup>+</sup>	1
Ⅱ-6	〃	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1
Ⅱ-7	I-3	K <sup>+</sup> , H <sup>+</sup>	1
Ⅱ-8	〃	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , H <sup>+</sup>	1
Ⅱ-9	I-5	K <sup>+</sup>	1
Ⅱ-10	〃	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1
Ⅱ-11	I-14	—	2
Ⅱ-12	I-28	K <sup>+</sup>	1
Ⅱ-13	I-26	K <sup>+</sup>	1
Ⅱ-14	I-10	—	1.5
Ⅱ-15	I-8	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2

【0089】又、漂白処理液は下記一般式【A】で示される有機酸化合物を含有することが好ましい。

【0090】一般式【A】

A' (—COOM)。

30

式中、A' はn 価の有機基を表し、n は1 ～6の整数を表し、Mはアンモニウム、アルカリ金属（ナトリウム、カリウム、リチウム等）又は水素原子を表す。

【0091】一般式【A】において、A' で表されるn 価の有機基としては、アルキレン基（メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等）、アルケニレン基（エテニレン基等）、アルキニレン基（エチニレン基等）、シクロアルキレン基（1, 4-シクロヘキサジイル基等）、アリーレン基（o-フェニレン基、p-フェニレン基等）、アルカントリイル基（1, 2, 3-プロパントリイル基等）、アレーントリイル基（1, 2, 4-ベンゼントリイル基等）が挙げられる。

40

【0092】以上述べたA' で表されるn 価の基は置換基（ヒドロキシ基、アルキル基、ハロゲン原子等）を有するものを含む（1, 2-ジヒドロキシエチレン、ヒドロキシエチレン、2-ヒドロキシ-1, 2, 3-プロパントリイル、メチル-p-フェニレン、1-ヒドロキシ-2-クロロエチレン、クロロメチレン、クロロエチレン等）。以下に、一般式【A】で示される化合物の好ましい具体例を示す。

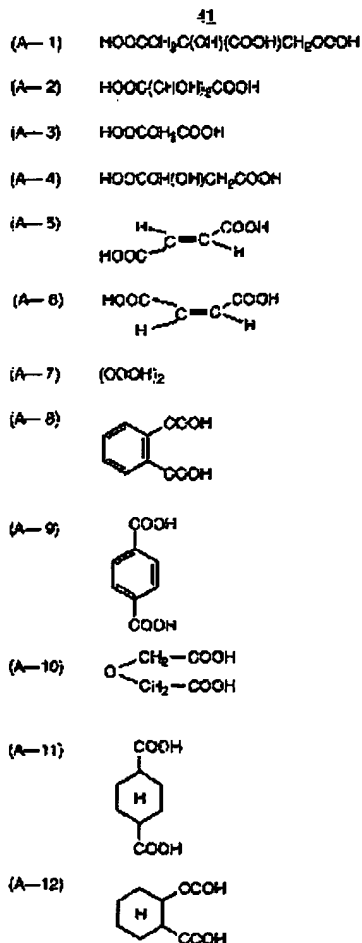
50

【0093】

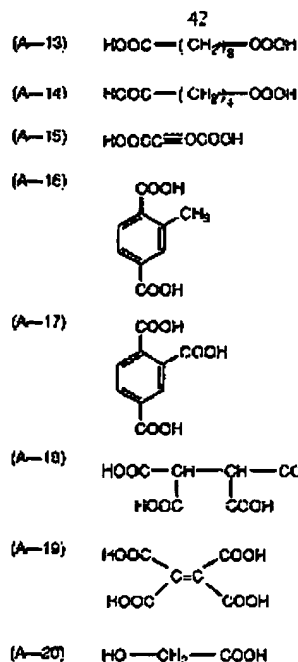
【化30】

(22)

特開平9-90580



【0094】  
【化31】



10

20

【0095】以上の例示化合物の中で、特に好ましいのは例示化合物(A-1)、(A-3)、(A-4)、(A-5)、(A-6)、(A-13)、(A-14)、(A-15)、(A-20)であり、とりわけ好ましいのは、(A-1)、(A-5)、(A-6)、(A-13)、(A-14)、(A-20)である。

又、前記の酸の塩としては、アンモニウム塩、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられるが、保存安定性の観点からナトリウム塩、カリウム塩が好ましい。これらの有機酸又はその塩は、単独で用いることも出来るし2種以上を併用することも可能である。

30

【0096】又、漂白処理液には、再ハロゲン化剤を含有しても良い。再ハロゲン化剤としては公知のものを使用できるが、例えば、臭化アンモニウム、臭化カリウム、臭化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、沃化カリウム、沃化ナトリウム、沃化アンモニウム等の化合物が挙げられる。

【0097】

40

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0098】実施例1

図1は、ここで用いる自動現像機（以下、自現機とも言う。）の主要部の概略構成図である。この自動現像機の主要部の斜視図を図2に示す。また図3はこの自動現像機の供給口乾燥防止手段近傍の斜視図である。

【0099】〔装置〕ハロゲン化銀写真感光材料Pを所定の搬送速度で搬送する搬送手段として、図示しない搬送ローラの他、加熱ドラム11、圧着ベルト15、加熱ベルト33や漂白定着処理槽以降の搬送ローラなどがあ

50

(23)

特開平9-90580

43

る。そして、処理液供給手段52が処理液を供給する先よりも搬送手段の搬送方向上流側の所定位置に、感光材料Pの存在を検出する感光材料検出手段70を有する。そして、感光材料検出手段70の感光材料Pの搬送経路下流には、ハロゲン化銀写真感光材料Pを加熱する加熱手段10がある。加熱手段10には、加熱ドラム11がある。又、加熱ドラム11の上側に出口側ローラ12がある。加熱ドラム11の左側に入口側ローラ13がある。出口側ローラ12の左側で入口側ローラ13の上側に圧着ベルト駆動ローラ14がある。圧着ベルト15が、出口側ローラ12、入口側ローラ13及び圧着ベルト駆動ローラ14に架け渡され、加熱ドラム11の周囲の90°の区間に渡って加熱ドラム11に圧着されながら動くことにより、加熱ドラム11に感光材料Pを圧着して搬送させる。これらにより、感光材料Pは加熱される。

【0100】加熱ドラム11の感光材料Pの搬送経路下流に現像処理手段50がある。現像処理手段50は、感光材料Pを処理する処理液（発色現像用処理液）を収容する処理液容器として第一処理液容器51と第二処理液容器56を有する。第一処理液容器51と第二処理液容器56は外気に対して密閉されている。本実施例における処理液供給手段52としては後述する供給ヘッドを使用する。これにより、処理液供給手段52が、加熱手段10により加熱された感光材料Pの乳剤面に空間を介して処理液（発色現像用処理液）を供給する。また、第一処理液容器51の上方で第二処理液容器56の左方には循環ポンプ54があり、第一処理液容器51と第二処理液容器56との隔壁にフィルタ55があり、循環ポンプ54を作動させることにより、図1の矢印に示す方向に、発色現像用処理液を第一処理液容器51から循環ポンプ54、第二処理液容器56、フィルタ55の順に循環させる。又、回転子57が第二処理液容器56の中で回転して第二処理液容器56内の処理液を攪拌する。

【0101】これにより、第二処理液容器56から処理液供給手段52の間に設けられ、第二処理液容器56からの処理液を濾過する濾過手段（フィルタ55）を有することになる。又、第二処理液容器56には補充液供給手段59から補充液が供給される。

【0102】処理液供給手段52には、供給ヘッドへの処理液の供給を感光材料Pの幅方向の途中でストップする第一シャッタ62と第二シャッタ64が設けられている。第一シャッタ62は第一シャッタ駆動部61により供給ヘッドへの処理液の供給路に挿入能脱自在に駆動され、第二シャッタ64は第二シャッタ駆動部63により供給ヘッドへの処理液の供給路に挿入能脱自在に駆動される。図2では、第二シャッタ64が供給ヘッドへの処理液の供給路に挿入された状態を示す。

【0103】処理液供給手段52の下には、処理液供給手段52の供給ヘッドの供給口にある処理液の乾燥を防

44

止するために、処理液を感光材料Pに供給しない時に供給ヘッドの供給口を蓋する供給口乾燥防止手段80がある。供給口乾燥防止手段80は、可動蓋81と、可動蓋81を支える支持棒82と、支持棒82を上下に移動させるモータ83がある。支持棒82にはラックがモータ83にはピニオンを設けるなどにより、モータ83により支持棒82を上下に駆動する。可動蓋81は断面凹形状であり、後述するように、感光材料Pの処理を行わない待機稼働状態においても、処理液供給手段52は定期的に処理液を供給するが、この際に若干可動蓋81が下に移動し、処理液供給手段52から供給された処理液を受け、支持棒82の中に設けられた図示しない孔を通して、廃液部に処理液を排出することにより、この処理液で周辺の装置が汚れることを防止する。

【0104】処理液供給手段52により空間を介して処理液が供給される所の感光材料Pの搬送経路下流側に感光材料Pを加熱する第二加熱手段30がある。第二加熱手段30には、加熱ローラ31、駆動ローラ32、加熱ベルト33がある。加熱ベルト33は加熱ローラ31と駆動ローラ32に掛け渡されている。加熱ローラ31は、処理液供給手段52により空間を介して処理液が供給される先の感光材料Pの搬送経路下流側にあり、加熱ベルト33を加熱する。加熱ローラ31より感光材料Pの搬送経路下流側にある駆動ローラ32は加熱ベルト33を駆動させる。これにより、加熱ベルト33が加熱された状態で感光材料Pを加熱する。そして、処理液供給手段52により空間を介して処理液がその乳剤面に供給されたハロゲン化銀写真感光材料を、第二加熱手段30が加熱することになる。

【0105】その後、現像処理手段50により発色現像処理された感光材料Pは漂白定着処理槽BFで漂白定着処理され、安定化処理槽STで安定化処理される。

【0106】前記現像処理手段50を2つ有する自現像の主要部の概略構成図を図4に示す。本実施例においては、図1で示す自現像を用いて処理を行う場合を処理方法1とし、図4で示す自現像を用いて処理を行う場合を処理方法2とする。

【0107】図5は2種類の発色現像用処理液を供給できる浸漬現像用の自現像の処理槽部の概略図である。感光材料Pは露光された後複数対の送りローラによって搬送され現像処理槽CD1でまず処理される。その後発色現像処理槽CD2、漂白定着処理槽BF、安定化槽STBにローラ搬送手段により順次搬送され、それぞれ処理される。これらの各処理を施された感光材料Pは乾燥部で乾燥されて機外に排出される。この自現像を用いる処理を処理方法3とする。

【0108】図6は、処理液供給手段CD1により空間を介して感光材料Pに発色現像用処理液の部分液を供給した後に、感光材料Pを処理槽CD2の処理液に浸漬させて他の部分液を供給するタイプの自現像の概略図であ

(24)

特開平9-90580

45

る。発色現像処理後、感光材料Pは漂白定着処理、安定化処理を施された後、乾燥されて機外に排出される。この自現機を用いる処理を処理方法4とする。

【0109】図7は2種類の発色現像用処理液を混合した後に空間を介して感光材料Pの乳剤面に供給できる自現機の概略図である。この自現機を用いる処理を処理方法5とする。

【0110】〔処理液供給手段〕図1、4、6、7の自動現像機の処理液供給手段には線状の供給ヘッドを使用する。この線状の供給ヘッドは、感光材料Pの搬送方向と垂直である。供給口の配列は二列の千鳥配列である。供給口の間隔は最近接供給口との縁間距離で100 $\mu$ mである。供給口の直径100 $\mu$ m（面積7.85 $\times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>）で、1秒間の処理液供給回数5000回、ハロゲン化銀写真感光材料1 m<sup>2</sup>あたりの処理液供給量は処理方法1、5で50 ml、処理方法2、4で25 mlである。

【0111】〔感光材料〕通常の方法で露光されたコニカ株式会社QA-A6ペーパーを処理する。

【0112】〔処理液処方：1 l当たり〕

《発色現像液-1》

亜硫酸ナトリウム	0.2 g
ビス（スルホエチル）ヒドロキシル	
アミンナトリウム	12.0 g
ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム	3.0 g
ポリエチレングリコール#4000	8.0 g
炭酸カリウム	45.0 g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	15.0 g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル	
-N-( $\beta$ -(メタンスルホンアミド)	
エチル)アニリン硫酸塩(CD-3)	10.0 g

\* 水酸化カリウム又は硫酸を用いてpHを10.0に調整する。

【0113】《発色現像液-2》

部分液A

亜硫酸ナトリウム	0.4 g
ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム	3.0 g
ポリエチレングリコール#4000	6.0 g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	30.0 g
CD-3	40.0 g

10 水酸化カリウム又は硫酸を用いて表に記載のpHに調整する。

【0114】部分液B

ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム	3.0 g
ポリエチレングリコール#4000	10.0 g
炭酸カリウム	90.0 g

水酸化カリウム又は硫酸を用いて表に記載のpHに調整する。

【0115】《漂白定着・安定化処理工程》

コニカ（株）製：CPK-2-J1プロセスの処理条件で同プロセス用処理剤を用いて行った。

【0116】図1、4、5、6、7の自動現像機を用いて、1日当たり10 m<sup>2</sup>の割合でカラーペーパーを3週間連続で処理した。処理方法1には発色現像液-1を用い発色現像処理時間10秒で処理を行った。補充液は発色現像液-1をそのまま用いた。処理方法2、5には発色現像液-2を用い発色現像処理時間10秒で処理を行った。補充液は部分液A及びBをそのまま用いた。また処理方法2では部分液A、部分液Bの順に供給間隔を0.3秒で供給した。

【0117】

《処理方法3の発色現像工程の処理条件》

処理液供給手段	使用液	処理時間 (秒)	処理温度 (℃)	供給量 (ml/m <sup>2</sup> )
CD1	発色現像液-2部分液A (pH1.5)	5	39.5	25
CD2	発色現像液-2部分液B (pH13.0)	5	39.5	25

KC13.7 g/l 添加

尚、ここでの処理時間は感光材料が処理液に浸漬されて 40※ 【0118】  
から次の処理液に浸漬するまでの時間である。 ※

《処理方法4の発色現像工程の処理条件》

処理液供給手段	使用液	処理時間 (秒)	処理温度 (℃)	供給量 (ml/m <sup>2</sup> )
CD1	発色現像液-2部分液A (pH1.5)	-	-	25
CD2	発色現像液-2部分液B (pH13.0)	5	39.5	25

KC13.7 g/l 添加

空間を介する処理液供給手段CD1から発色現像液-2 50 部分液Aを供給した5秒後に処理槽CD2に浸漬させ

(25)

特開平9-90580

47

48

た。

【0119】《処理方法3のCD1、CD2、処理方法4のCD2で用いた補充液》

部分液A用補充液～11当たり

亜硫酸ナトリウム 0.6g  
ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム 4.3g  
ポリエチレングリコール#4000 8.6g  
パラトルエンスルホン酸ナトリウム 42.9g  
CD-3 64.0g

部分液B用補充液～11当たり

ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム 4.3g  
ポリエチレングリコール#4000 14.3g  
炭酸カリウム 129.0g

連続処理開始時、1週間後、2週間後、3週間後に試料を処理し、未露光部の440nm及び660nmの分光反射度 $D_{440}(Y)$  (440nm)、 $D_{660}(C)$  (660nm)

\*60nm)と、最大青色反射度 $D_{440}(Y)$  (440nm)を測定した。

【0120】又、発色現像液-2の部分液A、Bを処理容器又は処理槽に入れたまま2週間室温で保存し、保存後の該容器及び槽を観察して以下の基準で評価した。

【0121】◎：析出物は全く見られない

○：液の濁りが確認されるが、析出物は見られない

△：析出物が液面に僅かに確認されるが問題の無い程度である

×：析出物がかなり見られる。

【0122】更に、処理方法2において、発色現像液-2の部分液A、BのpHを表1の如く変化させて同様に評価を行った。

【0123】以上の結果を表1に示す。

【0124】

【表1】

実験 No.	処理 方法	発色現像液 -2のpH		開始時			1週間後			2週間後			3週間後			処理容器、 処理槽の様子		主薬 残存率 (%)	備考
		部分 液A	部分 液B	$D_{440}$ (Y)	$D_{440}$ (Y)	$D_{660}$ (C)	$D_{440}$ (Y)	$D_{440}$ (Y)	$D_{660}$ (C)	$D_{440}$ (Y)	$D_{440}$ (Y)	$D_{660}$ (C)	$D_{440}$ (Y)	$D_{440}$ (Y)	$D_{660}$ (C)	CD1	CD2		
1	1	—	—	1.23	0.06	0.09	1.11	0.06	0.10	1.28	0.07	0.10	1.18	0.08	0.12	—	—	95	比較例
2	2	1.5	13.0	1.27	0.05	0.06	1.20	0.05	0.06	1.26	0.06	0.06	1.26	0.06	0.06	◎	◎	94	本発明
3	3	1.5	15.0	2.25	0.05	0.06	2.08	0.06	0.08	2.06	0.10	0.10	2.04	0.12	0.12	△	△	92	“
4	4	1.5	12.0	2.25	0.05	0.06	2.23	0.06	0.07	2.20	0.06	0.09	2.16	0.07	0.10	◎	◎	98	“
5	5	1.5	14.0	1.93	0.05	0.07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	◎	◎	98	比較例
6	2	4.0	18.0	2.18	0.05	0.08	2.17	0.05	0.08	2.15	0.06	0.06	2.14	0.06	0.07	◎	◎	95	本発明
7	2	6.0	14.0	2.67	0.05	0.09	2.07	0.05	0.09	2.05	0.06	0.09	2.05	0.06	0.09	○	◎	91	“
8	2	6.0	13.0	2.16	0.05	0.08	2.15	0.05	0.08	2.13	0.05	0.08	2.12	0.05	0.07	○	◎	91	“
9	2	6.0	9.0	1.85	0.04	0.05	1.84	0.05	0.05	1.83	0.05	0.06	1.83	0.05	0.06	○	○	91	“
10	2	6.0	7.0	0.14	0.08	0.00	0.14	0.08	0.00	0.14	0.08	0.14	0.08	0.08	0.00	○	×	91	比較例
11	2	7.0	13.0	2.14	0.06	0.07	2.12	0.06	0.07	2.13	0.06	0.08	2.10	0.07	0.08	△	◎	89	本発明
12	2	8.0	12.0	1.95	0.08	0.10	1.91	0.10	0.10	1.86	0.10	0.10	1.80	0.10	0.11	×	◎	73	比較例

【0125】尚、処理方法5では連続処理2日目に処理液供給手段の目詰まりが発生したため、連続処理を中止した。

【0126】表1から、pH7以下の液とpH8以上の液をそれぞれ試料に供給して直接混合させることにより、十分な濃度が得られ、カブリも低く抑えられ、析出物の発生が防止できることが判る。又、発色現像主薬を含有する液のpHが4以下で本発明の効果が遺憾なく発揮されることも判る。

【0127】更に、両濃厚液の少なくとも片方を空間を介して感光材料に供給することにより安定な連続処理が

行え、両者とも空間を介する方式にすることで処理液の保存性も向上して好ましいことが判る。

【0128】実施例2

処理方法2について、供給量を表2の如く変化させ、実施例1と同様に処理した連続処理開始時の試料の、最大青色反射度 $D_{440}(Y)$  (440nm)及び未露光部の440nmの分光反射度 $D_{440}(Y)$ と660nmの分光反射度 $D_{660}(C)$ を測定した。結果を表2に示す。

【0129】

【表2】



(25)

特開平9-90580

49

50

実験 No.	処理 方法	発色 現像液	発色現像液 - 2 の pH		発色現像液の 供給量 (ml/m <sup>2</sup> )			Dmax(Y)	Dmin(Y)	Dmin(C)	備考
			部分 液 A	部分 液 B	部分 液 A	部分 液 B	合計				
13	2	2	1.5	13	25	5	30	2.05	0.04	0.04	本発明
14	2	2	1.5	13	25	25	50	2.27	0.05	0.08	"
15	2	2	1.5	13	25	100	125	2.16	0.05	0.06	"
16	2	2	1.5	13	25	140	165	2.05	0.05	0.06	"
17	2	2	1.5	13	25	160	185	2.01	0.06	0.08	"
18	2	2	1.5	13	100	25	125	2.04	0.06	0.08	"
19	2	2	1.5	13	100	100	200	2.25	0.06	0.07	"
20	2	2	1.5	13	100	140	240	2.08	0.06	0.07	"
21	2	2	1.5	13	100	160	260	2.06	0.08	0.09	"
22	2	2	1.5	13	140	100	240	2.20	0.06	0.08	"
23	2	2	1.5	13	140	140	280	2.14	0.07	0.09	"
24	2	2	1.5	13	140	160	300	2.09	0.09	0.10	"
25	2	2	1.5	13	160	100	260	2.22	0.10	0.10	"
26	2	2	1.5	13	160	140	300	2.21	0.10	0.10	"
27	2	2	1.5	13	160	160	320	2.16	0.10	0.10	"

【0130】これにより、感光材料へのそれぞれの液の供給量が5～150 ml/m<sup>2</sup>の場合に必要な濃度を得られ、カブリが低く抑えられることが判る。

#### 【0131】実施例3

処理方法2において、発色現像液-2の部分液Aの発色現像主薬の濃度を表3の如く変化させ、部分液BのpHを13.0にし実施例1と同様にして処理した連続処理開始時の試料の、最大青色反射濃度D<sub>max</sub>(Y) (440 nm) 及び未露光部の660 nmの分光反射濃度D<sub>min</sub>(C)を測定した。又、部分液Aを処理容器に封入 \*

\* したまま-5℃で保存し、3、10、20、30日後に容器を観察して以下の基準で低温析出性を評価した。結果を表3に示す。

【0132】◎：30日後でも析出物は確認されない

○：20日後に析出物が確認された

△：10日後に析出物が確認された

×：3日後に析出物が確認された。

【0133】

【表3】

実施 例 No.	発色現像液の pH		発色現像主薬の濃度		D <sub>max</sub> (Y)	D <sub>min</sub> (C)	低温析出性	備考
	部分液 A	部分液 B	g/g	mol/g				
28	1.5	13.0	2	0.0046	2.02	0.04	◎	本発明
29	1.5	13.0	5	0.011	2.05	0.04	◎	本発明
30	1.5	13.0	30	0.069	2.23	0.05	○	本発明
31	1.5	13.0	40	0.092	2.27	0.05	○	本発明
32	1.5	13.0	50	0.11	2.25	0.05	◎	本発明
33	1.5	13.0	100	0.23	2.16	0.06	◎	本発明
34	1.5	13.0	200	0.46	2.10	0.06	○	本発明
35	1.5	13.0	400	0.92	2.08	0.07	○	本発明
36	1.5	13.0	450	1.03	2.01	0.09	△	本発明

【0134】これにより、発色現像液-2の部分液Aの pHを7以下にし、発色現像主薬の濃度を0.005～

(27)

特開平9-90580

51

52

1. 0.0モル/lにすれば、必要な濃度を得られ、カブリが小さく、低温で保存しても析出の問題が発生しないことが判る。

## 【0135】実施例4

発色現像液-2の発色現像主薬と炭酸カリウムの濃度とそれぞれの液の供給量を表4に示す如く変化させ、部分液A及び部分液BのpHをそれぞれ1.5及び13.0に調整した以外は、実施例1と同様にして処理した連続\*

\*処理開始時の試料の、最大青色反射濃度 $D_{max}(Y)$  (440nm)及び未露光部の440nmの分光反射濃度 $D_{min}(Y)$ と660nmの分光反射濃度 $D_{min}(C)$ を測定した。  
【0136】結果を表4に示す。  
【0137】  
【表4】

実験No.	主薬濃度 (g/g)	炭酸カリウムの濃度 (g/g)	処理液供給量 (ml/min)			$D_{max}(Y)$	$D_{min}(Y)$	$D_{min}(C)$	備考
			部分液A	部分液B	比率				
37	400	400	2.5	2.5	1	2.02	0.06	0.05	本発明
38	400	400	2.5	5	2	2.08	0.06	0.05	本発明
39	400	400	2.5	25	10	2.18	0.06	0.05	本発明
40	400	400	2.5	100	25	2.14	0.06	0.05	本発明
41	400	400	2.5	250	100	2.05	0.08	0.07	本発明
42	400	400	2.5	300	120	2.04	0.10	0.09	本発明
43	40	90	25	25	1	2.27	0.05	0.06	本発明
44	40	90	25	50	2	2.21	0.05	0.06	本発明
45	40	90	25	250	10	2.12	0.07	0.08	本発明
46	40	90	25	275	11	2.09	0.09	0.10	本発明

【0138】表4から、低pH液と高pH液の供給量の比が容許で1~100の範囲にあれば、必要な濃度を得ることができ、カブリを低く抑えられることが判る。

## 【0139】実施例5

処理方法2において、発色現像処理時間を表5の如く変化させ、発色現像液-2の部分液A及びBのpHをそれぞれ1.5及び13.0に調整した以外は、実施例1と\*

\*同様に処理した連続処理開始時の試料の、最大青色反射濃度 $D_{max}(Y)$  (440nm)及び未露光部の440nmの分光反射濃度 $D_{min}(Y)$ と660nmの分光反射濃度 $D_{min}(C)$ を測定した。結果を表5に示す。  
【0140】  
【表5】

実験No.	処理時間 (秒)	$D_{max}(Y)$	$D_{min}(Y)$	$D_{min}(C)$	備考
47	4	1.98	0.04	0.04	本発明
48	5	2.08	0.04	0.05	本発明
49	10	2.27	0.05	0.06	本発明
50	30	2.28	0.05	0.06	本発明
51	40	2.27	0.07	0.07	本発明
52	50	2.27	0.10	0.11	本発明

【0141】表5から、現像処理時間を5~45秒の範囲にすれば、必要な濃度を得ることができ、カブリを低く抑えられることが判る。

## 【0142】実施例6

処理方法2において、発色現像液-2の部分液Bの炭酸カリウムの濃度を表6に示す如く変化させ、部分液A及び部分液BのpHをそれぞれ1.5及び13.0に調整した以外は、実施例1と同様に処理した連続処理開

始時の試料の、最大青色反射濃度 $D_{max}(Y)$  (440nm)及び未露光部の440nmの分光反射濃度 $D_{min}(Y)$ と660nmの分光反射濃度 $D_{min}(C)$ を測定した。又、部分液Bについて実施例3と同様に低温析出性を評価した。結果を表6に示す。  
【0143】  
【表6】

(28)

特開平9-90580

53

54

実験No.	炭酸ガス濃度		Dmax(Y)	Dmin(C)	低温析出性	備考
	g/l	mol/l				
53	10	0.072	2.04	0.05	○	本発明
54	15	0.11	2.15	0.05	○	本発明
56	50	0.36	2.23	0.06	○	本発明
56	90	0.66	2.27	0.06	○	本発明
57	160	1.16	2.24	0.06	○	本発明
58	460	3.26	2.08	0.07	○	本発明
59	500	3.62	2.01	0.09	△	本発明

【0144】表6から、高pH液のアルカリ剤の濃度を0.1～4.5モル/lと高濃度にしてやると良好な結果を得られることが判る。

【0145】

【発明の効果】本発明により、ドライ感覚で迅速処理性に優れ、現像処理液の保存性も良いハロゲン化銀写真感光材料の処理方法を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で用いる自動現像機的主要部の概略構成図。

【図2】図1の自動現像機的主要部の斜視図。

【図3】図1の自動現像機の供給口乾燥防止手段近傍の斜視図。

【図4】現像処理手段を2つ有する自動現像機的主要部の概略構成図。

【図5】2種類の発色現像用処理液を供給できる浸漬現像用の自現像機の処理槽部の概略図。

【図6】2種類の発色現像用処理液を、一方は空間を介し、他方は浸漬して供給する自現像機の発色現像部の概略\*

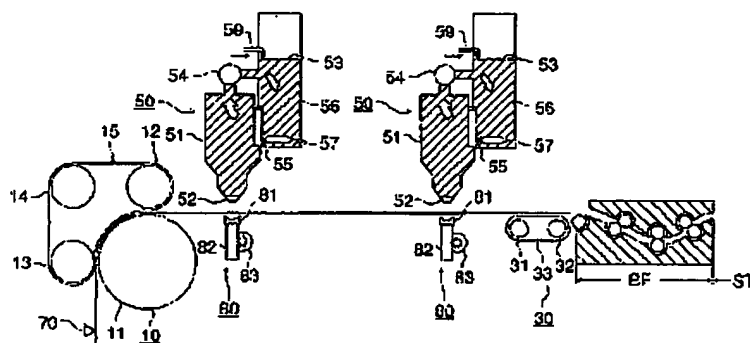
\*図。

【図7】2種類の発色現像用処理液を混合した後に空間を介して感光材料の乳剤面に供給できる自現像機の概略図。

【符号の説明】

- 10 加熱手段
- 11 加熱ドラム
- 30 第二加熱手段
- 33 加熱ベルト
- 50 現像処理手段
- 51 第一処理液容器
- 52 処理液供給手段
- 54 循環ポンプ
- 55 フィルタ
- 56 第二処理液容器
- 57 回転子
- 70 感光材料搬出手段
- 80 供給口乾燥防止手段

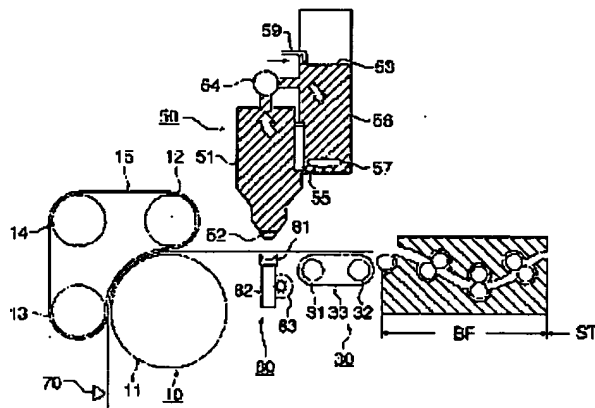
【図4】



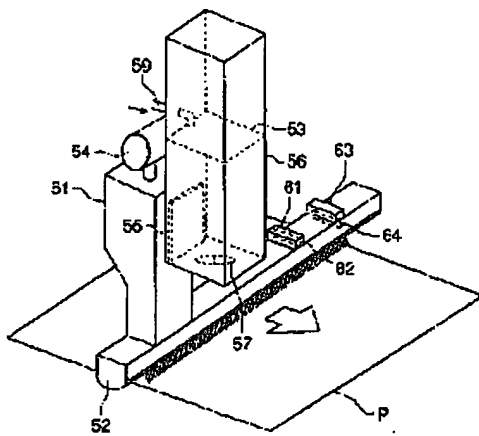
(29)

特開平9-90580

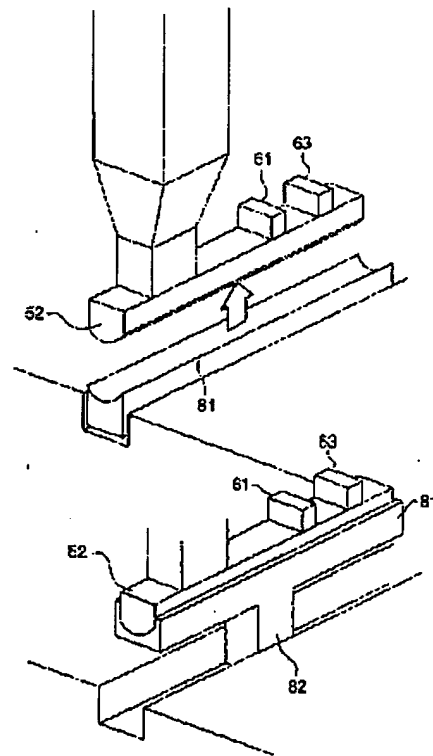
【图 1】



【圖2】



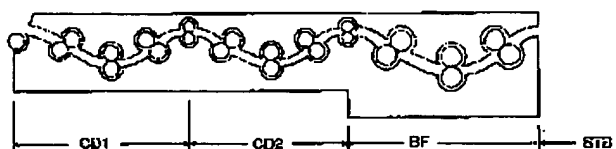
【图3】



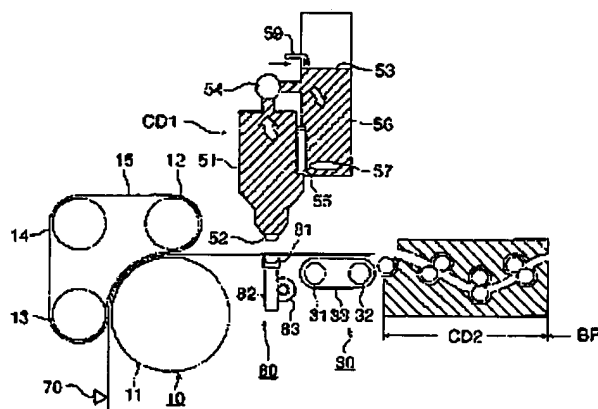
(30)

特開平9-90580

【図5】



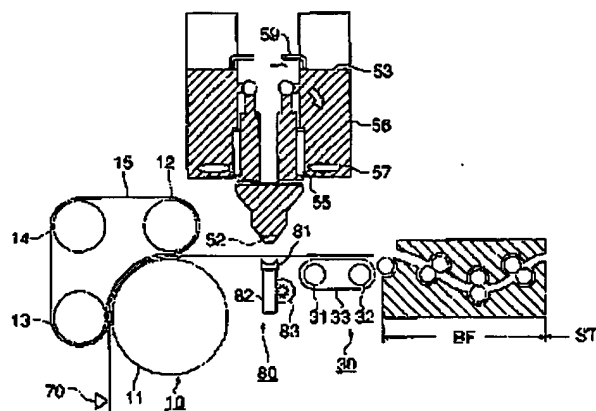
【図6】



(31)

特開平9-90580

【図7】



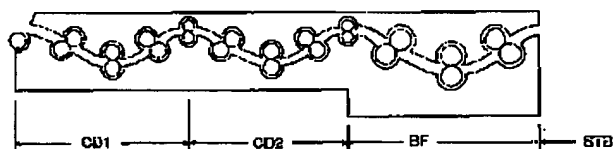
フロントページの続き

(72)発明者 萩原 茂枝子  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(30)

特開平9-90580

【図5】



【図6】

